

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-077625

(43)Date of publication of application : 23.03.1989

(51)Int.Cl.

D01F 9/12
D01F 9/14
// B01D 39/20
C01B 31/30
D04H 1/54
H01M 4/88
H01M 4/96

(21)Application number : 62-231413

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 16.09.1987

(72)Inventor : MATSUMOTO TADAYUKI
MIWA KISHIO
MIZUKI TATSURO
TAKIZAWA TAMOTSU

(54) PRODUCTION OF POROUS CARBON FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title porous fiber with reduced unevenness in pore size and distribution, by putting a mixture of specific short-cut fibers and carbon short-cut fibers into a mold, binding them to one another, then carbonizing them with heat.

CONSTITUTION: Short-cut fibers which are self-adhesive and carbonizable such as pitch fibers, or cellulose fibers and carbon short-cut fibers such as polyacrylonitrile carbon fibers or pitch carbon fibers are mixed, the mixture is put into a mold and bonded to one another by the carbonizable short-cut fibers to form an intermediate material such as paper, sheets or plates. Then, the intermediate material is carbonized by heating in an inert atmosphere such as a nitrogen gas, whereby the subject pore fibers having excellent mechanical strength and conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 1-77625 A

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-77625

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989) 3月23日
D 01 F 9/12		Z-6791-4L	
// B 01 D 39/20		A-6791-4L	
C 01 B 31/30		C-6703-4D	
D 04 H 1/54		8218-4G	
H 01 M 4/88		B-7438-4L	
4/96		C-7623-5H	
		B-7623-5H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 炭素繊維多孔体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-231413

⑯ 出 願 昭62(1987) 9月16日

⑰ 発 明 者 松 本 忠 之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レグラサル株式会社
内
⑰ 発 明 者 三 輪 輝 之 男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内
⑰ 発 明 者 水 木 達 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内
⑰ 発 明 者 瀧 澤 保 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内
⑱ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維多孔体の製造方法

2. 特許請求の範囲

自己接着が可能で、かつ炭素化し得る短繊維と、炭素繊維の短繊維とを混合し、型に入れ、前記炭素繊維の短繊維同士を前記炭素化し得る短繊維で互いに結着した後、加熱して前記炭素化し得る短繊維を炭素化することを特徴とする炭素繊維多孔体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、燃料電池用極基材や、特開昭60-147208号公報、同60-147209号公報に記載されているような電気浸透脱水機用電極や、フィルタ等として好適な炭素繊維多孔体を製造する方法に関する。

従来の技術

炭素繊維の短繊維を炭素化物で結着してなる炭素繊維多孔体は、比強度が高く、また耐蝕性等の

化学的特性にも優れているため、燃料電池用極基材等として注目されている。

そのような多孔体を製造する方法は、いろいろある。たとえば、特開昭61-84345号公報には、粒子径が相当大きい、フェノール樹脂などの粒子と炭素繊維の短繊維とを混合し、加熱成形して短繊維同士を互いに結着せしめた後、加熱してフェノール樹脂を炭素化することによる方法が記載されている。しかしながら、この方法は、粒子と短繊維という、形態が全く異なるもの同士を混合するので、均一な混合が難しく、気孔の大きさや分布のむらの少ない多孔体を得るのが難しいという問題がある。また、フェノール樹脂などが短繊維間に膜状に広がり、気孔の大きさや分布にむらができたり、気孔率が低下するという問題がある。さらに、電気化学的な腐蝕が、フェノール樹脂などが炭素化された部分で優先的に進行するという問題もある。

発明が解決しようとする問題点

この発明は、従来の方法の上述した問題点を解

決し、均質な炭素繊維多孔体を製造することができる方法を提供することを目的としている。

問題点を解決するための手段

上述した目的を達成するために、この発明においては、自己接着が可能で、かつ炭素化し得る短繊維と、炭素繊維の短繊維とを混合し、型に入れ、炭素繊維の短繊維同士を炭素化し得る短繊維で互いに結着した後、加熱して炭素化し得る短繊維を炭素化することを特徴とする炭素繊維多孔体の製造方法が提供される。

この発明をさらに詳細に説明するに、この発明においては、まず、自己接着が可能で、しかも炭素化し得る短繊維（以下、炭素化可能短繊維という）と、炭素繊維の短繊維（以下、炭素短繊維という）との混合物を乾式で調製する。炭素化可能短繊維と炭素短繊維との混合比率は、1：4～10：1程度の範囲で任意に選び得る。混合に際して、多孔体の気孔径や気孔率を制御するために、ポリビニルアルコール、でんぷんなどの水溶性粒状物質を加えてもよい。

する。また、平均繊維長は、得たい多孔体の用途等によって異なるものの、混合の容易さ等を考慮すると、炭素化可能繊維と同様、50mm以下であるのが好ましい。さらに好ましいのは、20mm以下である。2mm以下の平均繊維長をもつものを使用することもできる。炭素化可能繊維と炭素短繊維は、同じ平均繊維長をもつものを使用するのが好ましい。

さて、この発明においては、次に、上述した炭素化可能短繊維と炭素短繊維との混合物を型に入れ、炭素化可能短繊維によって炭素短繊維同士を互いに結着せしめ、紙状、シート状、板状等の中間素材を得る。水溶性粒状物質を使用している場合には、この段階で水で溶出させるか、後の炭素化可能繊維の炭素化工程で熱分解させて除去しておく。

炭素化可能短繊維による炭素短繊維同士の結着は、最も典型的には、加熱により、炭素化可能短繊維を軟化させることによって行う。このとき、押圧してもよい。この軟化に際して、炭素化可能

炭素化可能短繊維は、加熱により、または後述する溶剤や処理剤等による表面の軟化、膨潤あるいは溶解によって自己接着が可能で、しかも加熱によって炭素化し得る繊維である。それは、たとえば、ピッチ繊維、セルロース繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ノボロイド繊維、ポリイミド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維のようなものである。しかして、そのような炭素化可能短繊維としては、通常、1～50μm、好ましくは5～20μmの直径をもち、また50mm以下、好ましくは20mm以下の平均繊維長をもつものを使用する。2mm以下の平均繊維長をもつものを使用することもできる。

炭素短繊維は、従来周知の、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、セルロース系炭素繊維等、いずれの炭素繊維からなるものであってもよい。しかして、炭素短繊維の直径は、多孔体の機械的強度や気孔の大きさ等に影響を及ぼす。用途等によって異なるものの、通常、1～50μm、好ましくは5～20μmのものを使用

短繊維が繊維形態を失ってしまうことがあるが、そうであっても構わない。また、結着は、混合物に、炭素化可能短繊維を軟化させたり、表面を膨潤させたり溶解させるような溶剤や処理剤、たとえばピッチ繊維に対してベンゼンやメタノールを、ポリアクリロニトリル繊維に対してジメチルスルホキシドを入れておくことによって行うこともできる。もちろん、これらの場合にも押圧を併用できる。なお、溶媒や処理剤は、結着後に加熱により除去しておく。

この発明においては、次に、炭素短繊維が炭素化可能短繊維によって結着された中間素材を窒素ガス等の不活性雰囲気中で加熱し、炭素化可能短繊維を炭素化する。これにより、気孔率が60～90%程度の炭素繊維多孔体を得られる。加熱温度は、900～3500℃、好ましくは1200～3000℃である。

炭素化可能短繊維が加熱によって熔融するものである場合、たとえばピッチ繊維からなるものである場合には、酸化による耐炎化処理などの不融

化処理を施しておくのが好ましい。ポリアクリロニトリル繊維の場合は、不融化処理を行わなくても炭素化できるが、不融化処理を行うと炭素化時の収率や強度が向上するので好ましい。

不融化処理は、結着の前もしくは後または結着と同時に進行。不融化処理温度は、ピッチ繊維の場合、自己接着能の低下が少ないという理由で、その軟化点プラス100℃以下、好ましくは軟化点プラス80℃以下で行うのが好ましい。処理時間は、8時間以内が好ましい。

加熱による結着と同時に不融化処理を施す場合には、昇温速度を制御する方法によるのが好ましい。たとえば、ピッチ繊維の場合、2℃/分以上、好ましくは5℃/分以上で昇温する。

実施例 1

39重量部の、直径が12μmで、かつ平均繊維長が10mmであるピッチ短繊維と、39重量部のポリアクリロニトリル系炭素繊維短繊維とを混合し、型に入れ、空気中にて250℃の温度下に8Kg/cm²の圧力で押圧してピッチ短繊維によ

て炭素繊維短繊維同士を結着せしめ、中間素材を得た。

次に、上記中間素材を、窒素雰囲気中にて1500℃で5分間加熱し、ピッチ短繊維を炭素化して多孔体を得た。この多孔体は、厚みが2mm、気孔率が76%、密度が0.4g/cm³、厚み方向のガス透過性が2100ml/時・cm²・mm水柱、厚み方向の抵抗率が0.08Ω・cmで、燃料電池用集電電極基材として好適なものであった。

実施例 2

50重量部の、直径が12μmで、かつ平均繊維長が5mmであるピッチ短繊維と、35重量部のポリアクリロニトリル系炭素繊維短繊維と、メタノールとを混合し、型に入れ、80℃の熱風で乾燥して中間素材を得た。ピッチ短繊維は、メタノールによって表面が膨潤し、乾燥時に軽く押えることで炭素繊維短繊維同士を結着することができた。

次に、上述した中間素材を、空気中にて150℃から5℃/分の速度で320℃に昇温し、ピッ

チ短繊維を不融化処理した後、窒素雰囲気中にて1500℃で5分間加熱し、ピッチ短繊維を炭素化して多孔体を得た。この多孔体は、厚みが2mm、気孔率が74%、密度が0.45g/cm³、厚み方向のガス透過性が1100ml/時・cm²・mm水柱、厚み方向の抵抗率が0.07Ω・cmで、燃料電池用集電電極基材として好適なものであった。

発明の効果

この発明は、自己接着が可能で、かつ炭素化し得る短繊維と、炭素繊維の短繊維とを混合し、型に入れ、炭素繊維の短繊維同士を炭素化し得る短繊維で互いに結着した後、加熱して炭素化し得る短繊維を炭素化するものであり、上述した従来の方法のように、粒子と短繊維という、形態が全く異なるもの同士を混合することはないので、気孔の大きさや分布のむらの少ない多孔体を得ることができる。また、炭素繊維の短繊維同士を炭素化し得る短繊維で互いに結着し、しかも炭素化し得る短繊維を炭素化してしまうから、気孔率を高くすることができるばかりか、気孔の大きさや分布

のむらが少なく、また機械的強度や導電性にも優れた多孔体を得ることができる。さらに、自己接着能を有する短繊維は、上述したフェノール樹脂等を用いる方法のように、加熱による分解ガスを発生しないので、多孔体に細孔を生じにくく、電解腐蝕などに代表される電気化学的な問題の少ない多孔体を得ることができるようになる。

特許出願人 東レ株式会社